

両性界面活性剤の吸着に関する研究 (第2報)

—油性物質への吸着—

藤 井 明・磯 部 美津子

(被服整理学・染色加工学研究室)

Studies on Adsorption of Amphoteric Surface Active Agents (Part 2)

—The Adsorption on Oil—

Akira FUJII · Mitsuko ISOBE

1 序

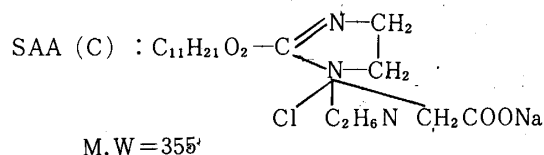
前報¹⁾において、両性界面活性剤の水溶液中での固体への吸着挙動を調べるために、正、負のヨウ化銀ゾルを使用し、アミノ酸型およびペタイン型両性界面活性剤の吸着によるゾル粒子の表面電位、および粒子に対する活性剤の凝集作用、保護作用について実験を行ない、活性剤それぞれ固有の等電点が、ヨウ化銀ゾルへの吸着およびゾル粒子の凝集作用に大きく影響をおよぼし、また溶液のpHがそれらの等電点よりもアルカリ側であるか酸性側であるかにより正、負ゾル粒子への吸着量も変化することを確かめた。

そこで今回は両性界面活性剤の油性物質への吸着挙動を調べるために油性物質として流動パラフィンを用い、流動パラフィンと界面活性剤溶液との界面張力、および界面活性剤溶液中での流動パラフィンの表面電位(ζ-電位)を測定し、界面活性剤の表面吸着について調べたのでその結果を報告する。

2 実 験

2-1 試 料

両性界面活性剤は、前報で示したアミノ酸型の(A)[以下SAA(A)]、ペタイン型の(B)[以下SAA(B)]の他に、新しくイミダゾリン型の(C)[以下SAA(C)]を用いたが、その示性式を次に示す。



精製および濃度の決定方法は前報¹⁾のとおりである。

流動パラフィンおよび使用した全ての試薬は市販試薬特級をそのまま用いた。また使用した蒸留水は硬質ガラス製の蒸留器で再蒸留したものである。

2-2 界面張力の測定

液滴法により行なったが、ガラス毛细管先端のぬれにより生じる誤差を防ぐため、内径0.56mmのテフロンチューブを先端にはめ込んだものをもちい界面張力 γ は次のHarkins-Brown²⁾の補正式により計算した。

$$\gamma = V (d_1 - d_2) g \phi / 2 \pi r \quad (1)$$

ここでVは水滴の体積、 d_1 、 d_2 はそれぞれ水溶液と流動パラフィンの密度、 r はテフロンチューブの内半径、 g は重力の加速度、 ϕ はHarkins-Brownの補正項で $r/V^{1/3}$ の関数である。

2-3 等電点の測定

両性界面活性剤による保護作用を示すことを確認した正のヨウ化銀ゾル(pAg 3)溶液、すなわち粒子を活性剤が完全に被覆した状態のゾル溶液に HNO_3 、 KOH を加えpHを変化させ粒子の易動度を測定し、易動度ゼロを示すpH値(等電点)を決定した。^{1), 3)}

2-4 流動パラフィン表面のζ-電位測定

流動パラフィンを水中に超音波によって分散させ、O/W型エマルジョンを調製し、電気泳動法で易動度を測定した。⁴⁾ また易動度よりζ-電位を求めるには、平面に関するSmoluchowskyの式⁵⁾

$$U = \epsilon \zeta / 4 \pi \eta \quad (2)$$

を用いた。ここでUは易動度、 ϵ は媒質の誘電率、 η は媒質の粘性係数で、支持塩濃度は $\text{KCl } 1 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$ である。

3 結果と考察

3-1 流動パラフィンと活性剤溶液との界面張力

流動パラフィンと SAA (A), SAA (B), SAA (C) 水溶液との界面張力測定の結果を Fig. 1 に示す。なお流動パラフィンと蒸留水との界面張力は 57.1 dyne/cm であった。活性剤濃度が増すにつれて界面張力が低下し、高

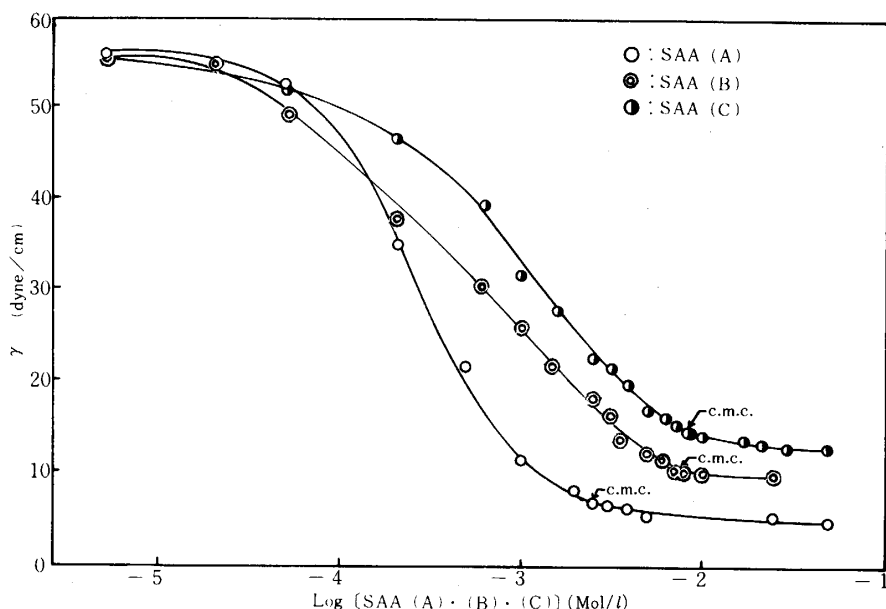


Fig. 1 Interfacial tension vs. Log [SAA]

濃度ではいずれの場合も 15 dyne/cm 以下となり、油/水界面に活性剤が十分吸着していることを示した。なかでも SAA (A) は他に比べて界面張力の低下が急激で、活性剤濃度 $5 \times 10^{-4} \text{ Mol}$ ですでに 22.1 dyne/cm となり、c.m.c. 以上の高濃度における界面張力も最も小さい値を示した。なお Fig. 1 中に各活性剤の臨界ミセル濃度 (c.m.c) を矢印で示すが、その値は SAA (A) が $2.5 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$, SAA (B) が $7.3 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$, SAA (C) が $8.3 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ である。

3-2 両性界面活性剤の等電点

両性界面活性剤により完全に被覆された状態の正のヨウ化銀ゾル粒子 (保護コロイド) の易動度と pH との関係を図 2 に示す。SAA (C) は pH が 3.3 以下になると急激な凝集を起こし、易動度の測定が不可能であった。したがってこの方法では SAA (C) の等電点は測定できなかったが、ヨウ化銀ゾルの測定が高分子物質の吸

着により表面電荷が中和される点 ($\zeta = 0$) 付近であることを、SAA (C) の等電点は pH = 3 付近であろうと予想される。

また、SAA (C) を用いた場合に、等電点と推測される pH = 3 付近で他の活性剤の場合にはみられない急速凝集を起こすことから、SAA (C) による保護コロ

イドの水和層は大変小さいことが考えられるが、この問題については流動パラフィンの ζ -電位測定の項でも考察する。

3-3 両性界面活性剤の吸着による流動パラフィンの表面電位変化
調製したエマルジョンに SAA (A) を加えたときの、流動パラフィンの表面電位の変化を図 3 に示す。なお $\text{KCl } 1 \times 10^{-5} \text{ Mol/l}$ 溶液中での流動パラフィンの ζ -電位は -45.7 mV であった。活性剤濃度が大きくなるに従い負の流動パラフィン粒子が正に反転し、界面張力測定結果から活性剤が油/水界面に十分吸着しているものと考えられる高濃度 ($5 \times 10^{-4} \text{ Mol/l}$

以上) では粒子は負に再反転している。

Fig. 3 中に示す数値は泳動測定直後の pH 値であるが、5.7~9.9 と大きく変化していることがわかる。3-2 の結果から求めた SAA (A) の等電点 8.4 より小さな pH 値を示す溶液中では SAA (A) はカチオンに解離

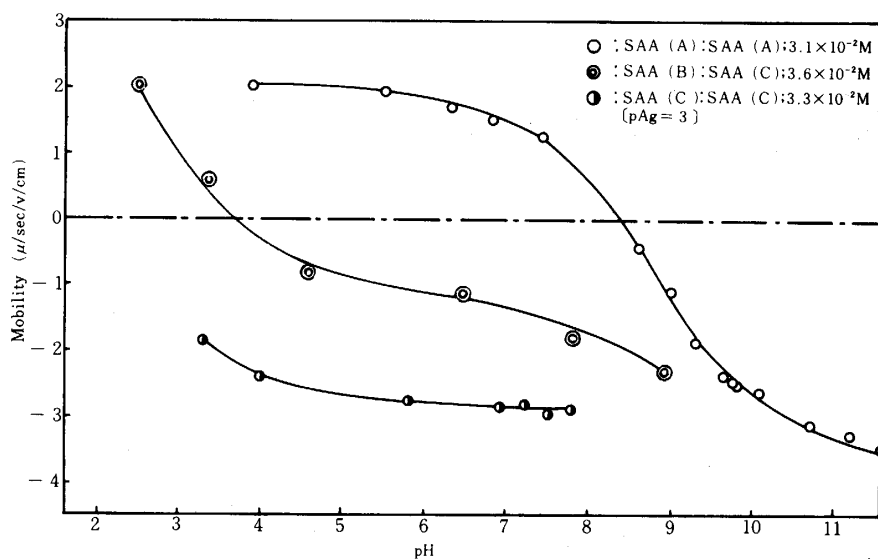


Fig. 2 Iso-electric-point of amphoteric surface active agent

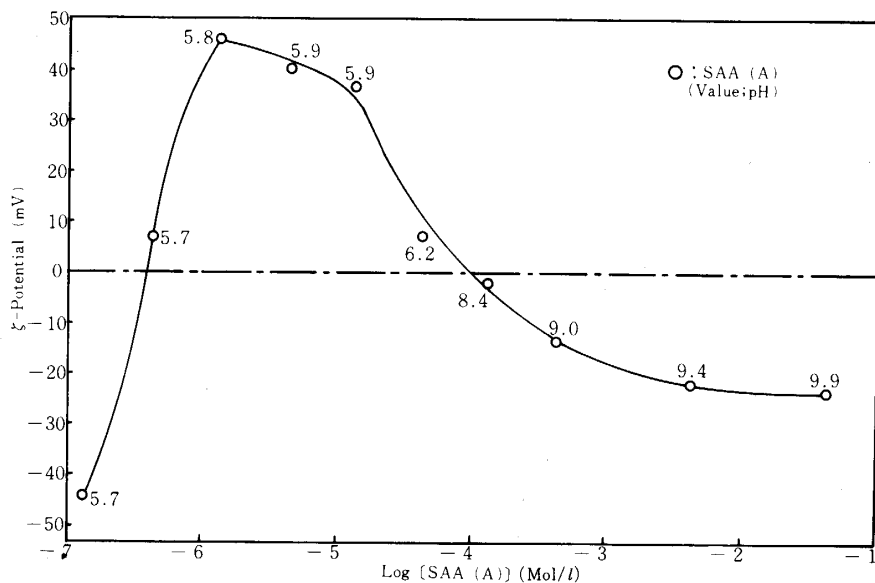


Fig.3 ζ-potential of liquid paraffin vs. Log [SAA (A)]

され、負の流動パラフィン粒子に吸着して粒子を正に反転させ、SAA (A) 濃度が更に増加し等電点よりも大きな pH 値を示す溶液中では、SAA (A) はアニオンに解離され、粒子を負に再反転させていることがわかる。この現象は前回報告した負のヨウ化銀ゾル (pI=4) を用いた場合にも見られ、易動度が反転、再反転をおこす。再反転後の負の電位を示す活性剤濃度が 3×10^{-5} Mol 以上で、SAA (A) によるヨウ化銀ゾルの保護作用を示した。

次に SAA (B), SAA (C) を加えたときの流動パラフィンの表面電位の変化を Fig.4 に示す。表面電位は両者とも活性剤濃度が増加しても負のままで反転、再反転を示さなかった。泳動測定直後の pH 値は SAA (B) の場合 Fig.4 中に示すように 5.6~7.5 の範囲を示しているが、これらの値は SAA (B) の等電点 3.8 よりもアルカリ側であり、本実験においては SAA (B) は常にアニオンに解離され、SAA (B) が吸着した流動パラフィンは常に負の表面電位を保っていることがわかる。

SAA (C) の場合にも同じことが考えられ、pH 値が 6.1~7.8 の範囲では SAA (C) はアニオンに解離されており、SAA (C) が吸着した流動パラフィンも常に負の表面電位を示している。

界面張力測定の結果から、活性剤が十分に油/水界面に吸着していると考えられる高濃度側において、SAA (B) は SAA (C) に比べて表面電位が大変小さくなっている。この原因として、SAA (B) が吸着した流動パラフィン粒子の場合、粒子の水和層が大きく界面の電気二重層内におけるすべり面が溶液側にずれていることが考えられる。これに対して、SAA (C) の ζ 電位が大きいのは水和層が小さくすべり面が物理的表面に近いと考え、等電点測定の際に SAA (C) により被覆されたヨウ化銀ゾルが電荷ゼロ近くなると水和層が小さいため全面的な凝集を起こす 3-2 の現象をよく説明できる。

3-4 表面吸着量

活性剤により pH 値が大きく変化するので、調製したエマルジョン中に少量の酸 (HNO_3) およびアルカリ (KOH) を加え pH を一定にして、流動パラフィンの表面電位を測定した。SAA (A) を使用した場合の結果

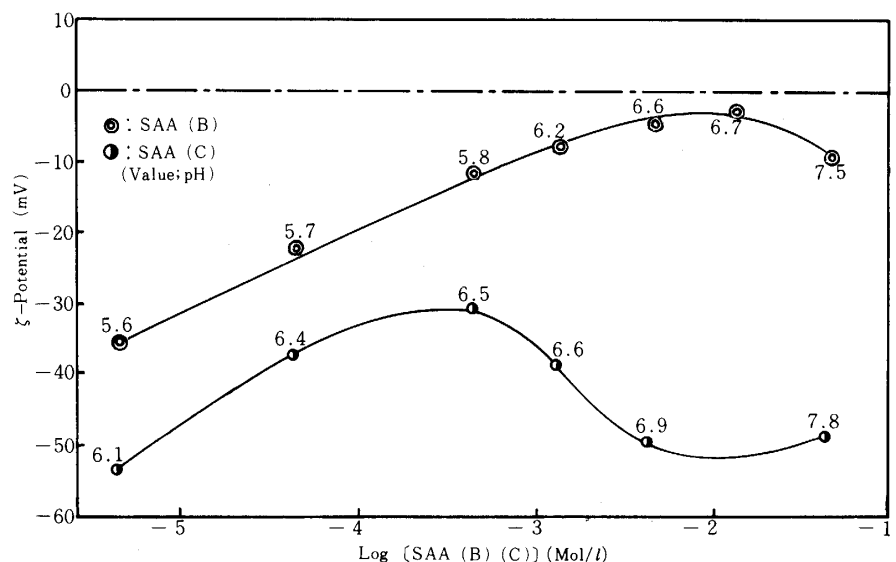


Fig.4 ζ-potential of liquid paraffin vs. Log SAA (B,C)

を Fig.5 に示す。△印は活性剤濃度ゼロのときの pH 値が 5.4 であったので、 5.4 ± 0.1 に調整して測定した結果である。等電点 8.4 よりも小さな pH 値であるのでカチオンに解離している SAA (A) は、負の表面電位をもつ流動パラフィン粒子に吸着し粒子を正に反転させているが、

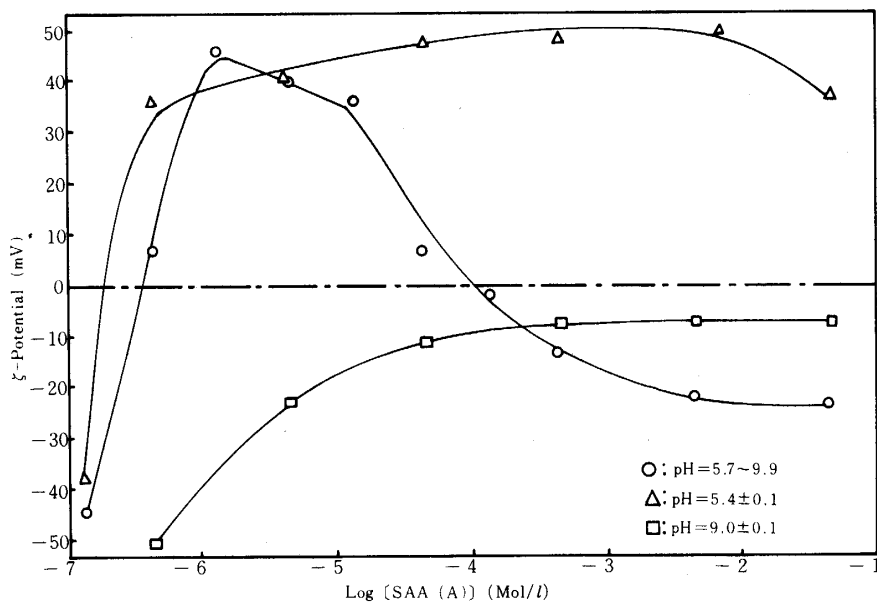


Fig.5 ζ -potential of liquid paraffin vs. Log SAA (A) at constant pH.

濃度が増しても負への再反転は見られない。口印は SAA (A) がアニオンに解離しているものと考えられる等電点よりも大きい pH 値, 9.0 ± 0.1 で測定した結果であるが, 粒子の反転, 再反転が見られず, Fig.4 に示す SAA (B) の場合と同じような形を示した。

SAA (B), SAA (C) にていても同じ pH 値 (5.4, 9.0) で実験を行ったが, いずれも等電点より大きい pH 値であるので, SAA (B), SAA (C) はアニオンに解離しており, グラフの形としては大きな変化が見られなかった。

そこで, pH を 5.4 ± 0.1 と一定にして ζ -電位を測定した系につき, 活性剤の存在する場合と存在しない場合の表面電荷密度 σ を求め, その差 $\Delta\sigma$ よりこれら 3 種の両性界面活性剤の流動パラフィンへの表面吸着量, および 1 分子当りの占有面積を求めた。活性剤は c.m.c.₁ 以下で

果を Table 1 に示す。

カチオンに解離している SAA (A) は $5.0 \times 10^{-6} \text{ Mol/l}$ の低濃度で, 負の表面電位を示す流動パラフィンにすでに 4.8×10^{11} 個/cm² 吸着している。また $5 \times 10^{-3} \text{ Mol/l}$ の高濃度になると, アニオンに解離している SAA (B), SAA (C) の吸着量の約 3 倍の値を示したが, このことは同じ濃度において SAA (A) 溶液と流動パラフィンの界面張力が, 他の活性剤溶液の場合よりも大変小さくなっていることとよく対応している。SAA (C) は SAA (B) よりも吸着量が少し多い結果を示したが, 界面張力値は逆に SAA (B) 溶液を使用

したときの方が小さくなっている。これは先に述べた水層の大小, つまり活性剤の親水性の相異に影響されているものと考えられる。

4 総 括

両性界面活性剤の油性物質への吸着挙動を調べるために, 3 種類の両性界面活性剤と油性物質として流動パラフィンを用い, 流動パラフィンと界面活性剤溶液との界面張力, および界面活性剤溶液中での流動パラフィンの表面電位 (ζ -電位) を測定し, 界面活性剤の表面吸着について調べた。その結果,

① 活性剤濃度が増すにつれて界面張力が低下し, いずれの活性剤も油/水界面に十分吸着していることを示した。なかでもアミノ酸型の SAA (A) は他にくらべて界面張力の低下が急激で, その値は最も小さくなった。

Table 1 ζ -potential, amount adsorbed and area occupied.

SAA conc. (Mol/l)	SAA (A)			SAA (B)			SAA (C)		
	ζ -potential (mV)	SAA $\times 10^{-11}$ (cm ⁻²)	area/molecule (Å ²)	ζ -potential (mV)	SAA $\times 10^{-11}$ (cm ⁻²)	area/molecule (Å ²)	ζ -potential (mV)	SAA $\times 10^{-11}$ (cm ⁻²)	area/molecule (Å ²)
—	-45.7	—	—	-45.7	—	—	-45.7	—	—
5.0×10^{-6}	36.1	4.8	20,900	—	—	—	—	—	—
5.0×10^{-5}	40.9	7.9	12,700	-36.1	2.1	46,900	-52.2	4.9	20,400
5.0×10^{-4}	46.9	21.1	4,730	-27.2	7.3	13,700	-30.0	8.7	11,500

は単一イオンまたは単一分子として存在するので, 吸着性は単独であるが, c.m.c. 以上の濃度ではミセルが存在しその吸着性も複雑になるので, c.m.c. 以下での計算結

② SAA (A), ベタイン型の SAA (B) の等電点はそれぞれ 8.4, 3.8 を示した。イミダゾリン型の SAA (C) の等電点は測定不可能であったが, 3.0 付近であることが

予想された。

③ SAA (A)の濃度が増加するとpH値が5.7~9.9と変化するが、等電点8.4より小さなpH値を示す溶液中ではSAA (A)はカチオンに解離され、負の流動パラフィン粒子に吸着して粒子を正に反転させ、等電点より大きなpH値の溶液中ではアニオンに解離され、粒子を負に再反転させることが確認された。SAA (B), SAA (C)の場合は濃度が増してもそれぞれの等電点よりも大きなpH値を示すので活性剤はアニオンに解離されており、活性剤が吸着しても流動パラフィンは常に負の表面電位を示した。

④ 活性剤溶液のpHを 5.4 ± 0.1 と一定にしたときの流動パラフィンへの活性剤の吸着量を算出したが、 $5.3 \times 10^{-3} \text{Mol/l}$ の活性剤濃度において、SAA (A)は他の約3倍の値を示し、界面張力が他の活性剤溶液の場合よりも大変小さくなっていることとよく対応した。

なお、本研究の内容は、昭和54年6月、繊維製品消費科学会年次会において発表した。

参 考 文 献

- 1) 藤井, 磯部: 本誌, 16, 73 (1978)
- 2) Harkins, W.D., Brown, F.E., J. Amer. Chem. Soc., 38, 288 (1916); 41, 49 (1919)
- 3) 藤井明: 本誌, 13, 55 (1975)
- 4) A. Fujii: Midorigaoka Mission Junior College Bulletin. 2. 85 (1971)
- 5) M. Smoluchowsky: Krak. Anz., 1903, 182; Physik. z., 6, 529 (1905)
- 6) 渡辺, 青木, 藤井, 尾野: 日蚕誌, 37, 362 (1968)
- 7) 須沢利郎: 工化誌, 63, 148 (1960)
- 8) 北原, 渡辺: 界面電気現象, 共立出版 (1972)

(昭和56年1月19日受理)